

# PARTICLE FOR DISPLAY MEDIUM USED FOR PANEL FOR INFORMATION DISPLAY

Publication number: JP2006106596 (A)

Publication date: 2006-04-20

Inventor(s): TANAKA KANJI; YAKUSHIJI MANABU

Applicant(s): BRIDGESTONE CORP

Classification:

- international: G02F1/167; G02F1/17; G02F1/01

- European:

Application number: JP20040296399 20041008

Priority number(s): JP20040296399 20041008

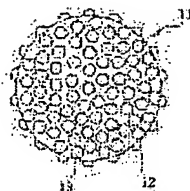
Abstract of JP 2006106596 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide particles for a display medium which constitute the display medium such that transition and burying of additives to and in base particles can be eliminated and durability when display rewriting of a panel for information display is repeated can be improved.;

SOLUTION: Particles for the display medium used for the panel for information display which has the display medium charged between two substrates at least one of which is transparent and moves the display medium by applying an electric field to the display medium to display information are formed by coating surfaces of particles 12 with silica

particulates 13 of  $\leq 450$  nm in particle size by a sol-gel method. As a preferable embodiment, the surfaces are treated with electrostatically charged resin after being coated with silica particulates 13. Further, a surface treatment for electrification is carried out by using melamine resin at this time.;

COPYRIGHT: (C)2006,JPO&NCIP



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-106596

(P2006-106596A)

(43) 公開日 平成18年4月20日(2006.4.20)

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

G02F 1/167 (2006.01)

G02F 1/167

G02F 1/17 (2006.01)

G02F 1/17

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2004-296399 (P2004-296399)

(22) 出願日 平成16年10月8日 (2004.10.8)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(74) 代理人 100072051

弁理士 杉村 興作

(74) 代理人 100100125

弁理士 高見 和明

(74) 代理人 100101096

弁理士 徳永 博

(74) 代理人 100086645

弁理士 岩佐 義幸

(74) 代理人 100107227

弁理士 藤谷 史朗

(74) 代理人 100114292

弁理士 来間 清志

最終頁に続く

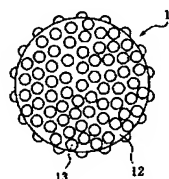
(54) 【発明の名称】 情報表示用パネルに用いる表示媒体用粒子

(57) 【要約】

【課題】母粒子に対する外添剤の移行や埋没をなくすることができ、情報表示用パネルにおける表示書き換えを繰り返す場合の耐久性能を向上させることのできる表示媒体を構成する表示媒体用粒子を提供する。

【解決手段】少なくとも一方が透明な2枚の基板間に表示媒体を封入し、表示媒体に電界を付与することによって、表示媒体を移動させて情報を表示する情報表示用パネルに用いる表示媒体用粒子において、ゾルゲル法により粒子12の表面を粒子径が450nm以下のシリカ微粒子13で被覆して構成する。また、好適な態様として、シリカ微粒子13を被覆後に帯電性の樹脂で表面処理する。さらに、その際、帯電量付与のための表面処理をメラミン樹脂により行う。

【選択図】図4



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

少なくとも一方が透明な2枚の基板間に表示媒体を封入し、表示媒体に電界を付与することによって、表示媒体を移動させて情報を表示する情報表示用パネルに用いる表示媒体を構成する表示媒体用粒子において、ゾルゲル法により粒子の表面を粒子径が450nm以下のシリカ微粒子で被覆して構成したことを特徴とする情報表示用パネルに用いる表示媒体用粒子：シリカ微粒子の粒子径は、SEM画像から最大級10個をサンプリングして画像解析した平均値。

## 【請求項2】

シリカ微粒子を被覆後に帯電性の樹脂で表面を処理したことを特徴とする請求項1に記載の情報表示用パネルに用いる表示媒体用粒子。

## 【請求項3】

帯電量付与のための表面処理をメラミン樹脂により行うことを特徴とする請求項2に記載の情報表示用パネルに用いる表示媒体用粒子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、少なくとも一方が透明な2枚の基板間に表示媒体を封入し、表示媒体に電界を付与することによって、表示媒体を移動させて情報を表示する情報表示用パネルに用いる表示媒体用粒子に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来より、液晶(LCD)に代わる画像等の情報表示装置として、電気泳動方式、エレクトロクロミック方式、サーマル方式、2色粒子回転方式等の技術を用いた情報表示装置が提案されている。

## 【0003】

これら従来技術は、LCDと比較すると、通常の印刷物に近い広い視野角が得られる、消費電力が小さい、メモリ機能を有している等のメリットがあることから、次世代の安価な情報表示装置に使用可能な技術として考えられており、携帯端末用情報表示、電子ペーパー等への展開が期待されている。特に最近では、分散粒子と着色溶液から成る分散液をマイクロカプセル化し、これを対向する基板間に配置して成る電気泳動方式が提案され、期待が寄せられている。

## 【0004】

しかしながら、電気泳動方式では、液中を粒子が泳動するために液の粘性抵抗により応答速度が遅くなるという問題がある。さらに、低比重の溶液中に酸化チタン等の高比重の粒子を分散させているため沈降しやすくなっており、分散状態の安定性維持が難しく、情報表示の繰り返し安定性に欠けるという問題を抱えている。また、マイクロカプセル化にしても、セルサイズをマイクロカプセルレベルにして、見かけ上、上述した欠点が現れにくくしているだけであって、本質的な問題は何ら解決されていない。

## 【0005】

一方、溶液中での挙動を利用する電気泳動方式に対し、溶液を使わず、導電性粒子と電荷輸送層とを基板の一部に組み入れる方式も提案され始めている(例えば、非特許文献1参照)。しかし、電荷輸送層、さらには電荷発生層を配置するために構造が複雑化するとともに、導電性粒子に電荷を一定に注入することは難しいため、安定性に欠けるという問題もある。

## 【0006】

上述した種々の問題を解決するための一方法として、少なくとも一方が透明である2枚の対向する基板間に、表示媒体を封入した後、あるいは、隔壁により互いに隔離されたセ

ルを形成し、セル内に表示媒体を封入した後、表示媒体に電界を与え、表示媒体を移動させて画像等の情報を表示する情報表示用パネルが知られている。

【非特許文献1】趙 国来、外3名、“新しいトナーディスプレイデバイス(I)”、1999年7月21日、日本画像学会年次大会(通算83回)“Japan Hardcopy'99”論文集、p.249-252

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来、情報表示用パネルに用いる表示媒体用粒子として、例えば白、黒の母粒子のいずれかもしくは両方に外添剤の添加を行うことで流動性の改善を行っていた。しかし、この手法により作製した表示媒体用粒子を用いた情報表示用パネルでは、表示媒体用粒子を反転させて情報表示を繰り返していくうちに、外添剤が他方の母粒子に移行したり、母粒子中に埋没したりする問題があった。そして、この母粒子に対する外添剤の移行や埋没の問題が、情報表示用パネルにおける表示書き換えを繰り返す場合の耐久特性の低下の原因となっていた。

【0008】

本発明の目的は上述した問題点を解消して、母粒子に対する外添剤の移行や埋没をなくすることができ、情報表示用パネルにおける表示書き換えを繰り返す場合の耐久性能を向上させることのできる情報表示用パネルに用いる表示媒体用粒子を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の情報表示用パネルに用いる表示媒体用粒子は、少なくとも一方が透明な2枚の基板間に表示媒体を封入し、表示媒体に電界を付与することによって、表示媒体を移動させて情報を表示する情報表示用パネルに用いる表示媒体用粒子において、ゾルゲル法により粒子の表面を粒子径が450nm以下のシリカ微粒子で被覆して構成したことを特徴とするものである。ここで、シリカ微粒子の粒子径は、SEM画像から最大級10個をサンプリングして画像解析した平均値である。

【0010】

なお、本発明の情報表示用パネルに用いる表示媒体用粒子の好適例としては、シリカ微粒子を被覆後に帯電性の樹脂で表面を処理したこと、及び、帯電量付与のための表面処理をメラミン樹脂により行うこと、がある。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、表示媒体用粒子を、ゾルゲル法により粒子の表面を粒子径が450nm以下のシリカ微粒子で被覆して構成することで、母粒子に対するシリカ微粒子の移行や埋没をなくすることができ、情報表示用パネルにおける表示媒体の反転移動を繰り返して行う表示耐久性を向上させることのできる表示媒体用粒子を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

まず、本発明の表示媒体用粒子を用いる情報表示用パネルの基本的な構成について説明する。本発明で用いる情報表示用パネルでは、対向する2枚の基板間に封入した表示媒体に電界が付与される。付与された電界方向にそって、高電位側に向かっては低電位に帯電した表示媒体が電界による力やクーロン力などによって引き寄せられ、また、低電位側に向かっては高電位に帯電した表示媒体が電界による力やクーロン力などによって引き寄せられ、それら表示媒体が電位の切替による電界方向の変化によって往復運動することにより、情報表示がなされる。従って、表示媒体が、均一に移動し、かつ、繰り返し時あるいは保存時の安定性を維持できるように、情報表示用パネルを設計する必要がある。ここで、表示媒体を構成する粒子にかかる力は、粒子同士のクーロン力により引き付けあう力の他に、電極や基板との電気影像力、分子間力、液架橋力、重力などが考えられる。

【0013】

本発明の表示媒体用粒子を用いる情報表示用パネルの例を、図1(a)、(b)～図3(a)、(b)に基づき説明する。

【0014】

図1(a)、(b)に示す例では、少なくとも1種以上の粒子から構成される少なくとも2種以上の色の異なる表示媒体3(ここでは白色粒子群3Wと黒色粒子群3Bを示す)を、基板1、2の外部から加えられる電界に応じて、基板1、2と垂直に移動させ、黒色粒子群3Bを観察者に視認させて黒色の表示を行うか、あるいは、白色粒子群3Wを観察者に視認させて白色の表示を行っている。なお、図1(b)に示す例では、図1(a)に示す例に加えて、基板1、2との間に例えば格子状に隔壁4を設け表示セルを画成している。

【0015】

図2(a)、(b)に示す例では、少なくとも1種以上の粒子から構成される少なくとも2種以上の色の異なる表示媒体3(ここでは白色粒子群3Wと黒色粒子群3Bを示す)を、基板1に設けた電極5と基板2に設けた電極6との間に電圧を印加することにより発生する電界に応じて、基板1、2と垂直に移動させ、黒色粒子群3Bを観察者に視認させて黒色の表示を行うか、あるいは、白色粒子群3Wを観察者に視認させて白色の表示を行っている。なお、図2(b)に示す例では、図2(a)に示す例に加えて、基板1、2との間に例えば格子状に隔壁4を設け表示セルを画成している。

【0016】

図3(a)、(b)に示す例では、少なくとも1種以上の粒子から構成される少なくとも1種以上の色を有する表示媒体3(ここでは白色粒子群3Wを示す)を、基板1に設けた電極5と電極6との間に電圧を印加することにより発生する電界に応じて、基板1、2と平行方向に移動させ、白色粒子群3Wを観察者に視認させて白色の表示を行うか、あるいは、電極6または基板1の色を観察者に視認させて電極6または基板1の色の表示を行っている。なお、図3(b)に示す例では、図3(a)に示す例に加えて、基板1、2との間に例えば格子状の隔壁4を設け表示セルを画成している。

【0017】

以上の説明は、白色粒子群3Wを白色粉流体に、黒色粒子群3Bを黒色粉流体に、それぞれ置き換えた場合も同様に適用することが出来る。

【0018】

図4は本発明の情報表示用パネルに用いる表示媒体用粒子の一例を説明するための図である。図4に示す例において、本発明の表示媒体用粒子11の特徴は、粒子12の表面を、ゾルゲル法により粒子径が450nm以下のシリカ微粒子13で被覆して構成した点である。

【0019】

このように構成することで、まず、母粒子となる粒子12の表面にシリカ微粒子13をゾルゲル法により形成し、流動性の改善を狙う。この場合、粒子12との脱離の容易な外添剤を用いて流動性の改善を行う必要がなくなるため、表示繰り返しを繰り返す場合の耐久性に悪影響が及びにくい。また、粒子12の表面はシリカ微粒子13で覆われるため、粒子12の表面の硬度が向上し、粒子自体の耐摩耗性などの力学的耐久性が向上する。以上から、表示書き換えを繰り返す場合の耐久性の向上を狙うことができる。さらに、このとき、粒子12の表面を覆うシリカ微粒子13の粒子径を450nm以下となるように制御することで、接触面積の低下により表示媒体用粒子11の流動性はさらに向上する。なお、シリカ微粒子13の粒子径の制御は、TEOS(テトラエトキシシラン)の濃度、及び、媒体の親水-疎水性の程度により行うことができるほか、添加するアンモニア量によって制御することもできる。

【0020】

また、好適例として、シリカ微粒子13を被覆した後、帯電性の樹脂により表面処理することにより、帯電量を向上させ、本発明の表示媒体用粒子11を用いた情報表示用パネ

ルのコントラストの向上を図ることができる。ここで、正帯電性の樹脂としては、メラミン、アクリル等、負帯電性の樹脂としては、フッ素、シリコン等がある。このうち、正の帯電量を向上させるために用いる樹脂としては、メラミン樹脂を使用することがさらに好ましい。なお、シリカ微粒子13の粒子径の下限については特に限定しないが、製造上の問題などから、下限の好適な値は50 nm程度となる。

【0021】

図5は本発明の情報表示用パネルに用いる表示媒体用粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）で撮像した一例を示す。図5に示す例では、シリカ微粒子13の粒子径を300 nm以下に制御した例であり、粒子12の表面をシリカ微粒子13で被覆した状態が示されている。

【0022】

以下、本発明の対象となる情報表示用パネルを構成する各部材について説明する。

【0023】

基板については、少なくとも一方の基板は情報表示用パネル外側から表示媒体3の色が確認できる透明な基板2であり、可視光の透過率が高くかつ耐熱性の良い材料が好適である。基板1は透明でも不透明でもかまわない。基板材料を例示すると、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルフォン、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリイミド、アクリルなどのポリマーシートや、金属シートのように可とう性のあるもの、および、ガラス、石英などの可とう性のない無機シートが挙げられる。基板の厚みは、2～5000  $\mu\text{m}$ が好ましく、さらに5～2000  $\mu\text{m}$ が好適であり、薄すぎると、強度、基板間の間隔均一性を保ちにくくなり、5000  $\mu\text{m}$ より厚いと、薄型情報表示用パネルとする場合に不都合がある。

【0024】

必要に応じて設ける電極の電極形成材料としては、アルミニウム、銀、ニッケル、銅、金等の金属類やITO、酸化インジウム、導電性酸化錫、導電性酸化亜鉛等の導電金属酸化物類、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子類が例示され、適宜選択して用いられる。電極の形成方法としては、上記例示の材料をスパッタリング法、真空蒸着法、CVD（化学蒸着）法、塗布法等で薄膜状に形成する方法や、導電剤を溶媒や合成樹脂バインダーに混合して塗布したりする方法が用いられる。視認側基板に設ける電極は透明である必要があるが、背面側基板に設ける電極は透明である必要はない。いずれの場合もパターン形成可能である導電性である上記材料を好適に用いることができる。なお、電極厚みは、導電性が確保でき光透過性に支障がなければ良く、3～1000 nm、好ましくは5～400 nmが好適である。背面側基板に設ける電極の材質や厚みなどは上述した視野側基板に設ける電極と同様であるが、透明である必要はない。なお、この場合の外部電圧入力は、直流あるいは交流を重畳しても良い。

【0025】

必要に応じて設ける隔壁4については、その形状は表示にかかわる表示媒体の種類により適宜最適設定され、一概には限定されないが、隔壁の幅は2～100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは3～50  $\mu\text{m}$ に、隔壁の高さは10～500  $\mu\text{m}$ 、好ましくは10～200  $\mu\text{m}$ に調整される。また、隔壁を形成するにあたり、対向する両基板の各々にリブを形成した後に接合する両リブ法、片側の基板上にのみリブを形成する片リブ法が考えられる。本発明では、いずれの方法も好適に用いられる。

【0026】

これらのリブからなる隔壁により形成される表示セルは、図6に示すごとく、基板平面方向からみて四角状、三角状、ライン状、円形状、六角状が例示され、配置としては格子状やハニカム状や網目状が例示される。表示側から見える隔壁断面部分に相当する部分（表示セルの枠部の面積）はできるだけ小さくした方が良く、表示情報の鮮明さが増す。ここで、隔壁の形成方法を例示すると、金型転写法、スクリーン印刷法、サンドブラスト法、フォトリソ法、アディティブ法が挙げられる。このうち、レジストフィルムを用いるフォトリソ法や金型転写法が好適に用いられる。

## 【0027】

次に、本発明の対象となる情報表示用パネルで表示媒体として用いる粉流体について説明する。なお、本発明の表示媒体としての粉流体の名称については、本出願人が「電子粉流体（登録商標）：登録番号4636931」の権利を得ている。

## 【0028】

本発明における「粉流体」は、気体の力も液体の力も借りずに、自ら流動性を示す、流体と粒子の特性を兼ね備えた両者の中間状態の物質である。例えば、液晶は液体と固体の中間的な相と定義され、液体の特徴である流動性と固体の特徴である異方性（光学的性質）を有するものである（平凡社：大百科事典）。一方、粒子の定義は、無視できるほどの大きさであっても有限の質量をもった物体であり、重力の影響を受けるとされている（丸善：物理学事典）。ここで、粒子でも、気固流動層体、液固流動体という特殊状態があり、粒子に底板から気体を流すと、粒子には気体の速度に対応して上向きの力が作用し、この力が重力とつりあう際に、流体のように容易に流動できる状態になるものを気固流動層体と呼び、同じく、流体により流動化させた状態を液固流動体と呼ぶとされている（平凡社：大百科事典）。このように気固流動層体や液固流動体は、気体や液体の流れを利用した状態である。本発明では、このような気体の力も、液体の力も借りずに、自ら流動性を示す状態の物質を、特異的に作り出せることが判明し、これを粉流体と定義した。

## 【0029】

すなわち、本発明における粉流体は、液晶（液体と固体の中間相）の定義と同様に、粒子と液体の両特性を兼ね備えた中間的な状態で、先に述べた粒子の特徴である重力の影響を極めて受け難く、高流動性を示す特異な状態を示す物質である。このような物質はエアロゾル状態、すなわち気体中に固体状もしくは液体状の物質が分散質として安定に浮遊する分散系で得ることができ、本発明の画像表示装置で固体状物質を分散質とするものである。

## 【0030】

本発明の対象となる情報表示用パネルは、少なくとも一方が透明な、対向する基板間に、表示媒体として例えば気体中に固体粒子が分散質として安定に浮遊するエアロゾル状態で高流動性を示す粉流体を封入するものであり、このような粉流体は、低電圧の印加でクーロン力などにより容易に安定して移動させることができる。

本発明に表示媒体として例えば用いる粉流体とは、先に述べたように、気体の力も液体の力も借りずに、自ら流動性を示す、流体と粒子の特性を兼ね備えた両者の中間状態の物質である。この粉流体は、特にエアロゾル状態とすることができ、本発明の情報表示用パネルでは、気体中に固体状の物質が分散質として比較的安定に浮遊する状態で用いられる。

## 【0031】

次に、本発明の対象となる情報表示用パネルにおいて表示媒体を構成する表示媒体用粒子（以下、粒子ともいう）について説明する。表示媒体用粒子は、そのまま該表示媒体用粒子だけで構成して表示媒体としたり、その他の粒子と合わせて構成して表示媒体としたり、粉流体となるように調整、構成して表示媒体としたりして用いられる。

粒子には、その主成分となる樹脂に、必要に応じて、従来と同様に、荷電制御剤、着色剤、無機添加剤等を含ませることができる。以下に、樹脂、荷電制御剤、着色剤、その他添加剤を例示する。

## 【0032】

樹脂の例としては、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリルウレタン樹脂、アクリルウレタンシリコン樹脂、アクリルウレタンフッ素樹脂、アクリルフッ素樹脂、シリコン樹脂、アクリルシリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレンアクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ブチラール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂等が挙げられ、2種以上混合することもできる。特に、基板との付着力を制御する観点から、アクリルウレタン樹脂、アクリル

シリコン樹脂、アクリルフッ素樹脂、アクリルウレタンシリコン樹脂、アクリルウレタンフッ素樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂が好適である。

【0033】

荷電制御剤としては、特に制限はないが、負荷電制御剤としては例えば、サリチル酸金属錯体、含金属アゾ染料、含金属（金属イオンや金属原子を含む）の油性染料、4級アンモニウム塩系化合物、カリックスアレン化合物、含ホウ素化合物（ベンジル酸ホウ素錯体）、ニトロイミダゾール誘導体等が挙げられる。正荷電制御剤としては例えば、ニグロシン染料、トリフェニルメタン系化合物、4級アンモニウム塩系化合物、ポリアミン樹脂、イミダゾール誘導体等が挙げられる。その他、超微粒子シリカ、超微粒子酸化チタン、超微粒子アルミナ等の金属酸化物、ピリジン等の含窒素環状化合物及びその誘導体や塩、各種有機顔料、フッ素、塩素、窒素等を含んだ樹脂等も荷電制御剤として用いることもできる。

【0034】

着色剤としては、以下に例示するような、有機または無機の各種、各色の顔料、染料が使用可能である。

【0035】

黒色着色剤としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガン、アニリンブラック、活性炭等がある。

青色着色剤としては、C. I. ピグメントブルー 15 : 3、C. I. ピグメントブルー 15、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルー BC 等がある。

赤色着色剤としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド 4R、リゾールレッド、ピラゾロンレッド、ウォッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッド D、ブリリアントカーミン 6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン 3B、C. I. ピグメントレッド 2 等がある。

【0036】

黄色着色剤としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファーストイエロー、ニッケルチタンイエロー、ネーブルイエロー、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー G、ハンザイエロー 10G、ベンジジンイエロー G、ベンジジンイエロー GR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエロー NCG、タートラジンレーキ、C. I. ピグメントイエロー 12 等がある。

緑色着色剤としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーン B、C. I. ピグメントグリーン 7、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーン G 等がある。

橙色着色剤としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジ GTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジ RK、ベンジジンオレンジ G、インダスレンブリリアントオレンジ GK、C. I. ピグメントオレンジ 31 等がある。

紫色着色剤としては、マンガン紫、ファーストバイオレット B、メチルバイオレットレーキ等がある。

白色着色剤としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛等がある。

【0037】

体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレイ、シリカ、ホワイต์カーボン、タルク、アルミナホワイต์等がある。また、塩基性、酸性、分散、直接染料等の各種染料として、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリンブルー等がある。

【0038】

無機系添加剤の例としては、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛、酸化アンチモン、炭酸カ



ルシウム、鉛白、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、アルミナホワイト、カドミウムイエロー、カドミウムレッド、カドミウムオレンジ、チタンイエロー、紺青、群青、コバルトブルー、コバルトグリーン、コバルトバイオレット、酸化鉄、カーボンブラック、マンガnfフェライトブラック、コバルトフェライトブラック、銅粉、アルミニウム粉などが挙げられる。

これらの顔料および無機系添加剤は、単独であるいは複数組み合わせ用いることができる。このうち特に黒色顔料としてカーボンブラックが、白色顔料として酸化チタンが好ましい。

【0039】

また、本発明の粒子は平均粒子径 $d(0.5)$ が、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であり、均一で揃っていることが好ましい。平均粒子径 $d(0.5)$ がこの範囲より大きいと表示上の鮮明さに欠け、この範囲より小さいと粒子同士の凝集力が大きくなりすぎるために粒子の移動に支障をきたすようになる。

【0040】

更に本発明では、各粒子の粒子径分布に関して、下記式に示される粒子径分布Spanを5未満、好ましくは3未満とする。

$$\text{Span} = (d(0.9) - d(0.1)) / d(0.5)$$

(但し、 $d(0.5)$ は粒子の50%がこれより大きく、50%がこれより小さいという粒子径を $\mu\text{m}$ で表した数値、 $d(0.1)$ はこれ以下の粒子の比率が10%である粒子径を $\mu\text{m}$ で表した数値、 $d(0.9)$ はこれ以下の粒子が90%である粒子径を $\mu\text{m}$ で表した数値である。)

Spanを5以下の範囲に納めることにより、各粒子のサイズが揃い、均一な粒子移動が可能となる。

【0041】

さらにまた、各粒子の相関について、使用した粒子の内、最大径を有する粒子の $d(0.5)$ に対する最小径を有する粒子の $d(0.5)$ の比を50以下、好ましくは10以下とすることが肝要である。たとえ粒子径分布Spanを小さくしたとしても、互いに帯電特性の異なる粒子が互いに反対方向に動くので、互いの粒子サイズが近く、互いの粒子が当量ずつ反対方向に容易に移動できるようにするのが好適であり、それがこの範囲となる。

【0042】

なお、上記の粒子径分布および粒子径は、レーザー回折/散乱法などから求めることができる。測定対象となる粒子にレーザー光を照射すると空間的に回折/散乱光の光強度分布パターンが生じ、この光強度パターンは粒子径と対応関係があることから、粒子径および粒子径分布が測定できる。

ここで、本発明における粒子径および粒子径分布は、体積基準分布から得られたものである。具体的には、Mastersizer2000(Malvern Instruments Ltd.)測定機を用いて、窒素気流中に粒子を投入し、付属の解析ソフト(Mie理論を用いた体積基準分布を基本としたソフト)にて、粒子径および粒子径分布の測定を行なうことができる。

【0043】

表示媒体に用いる粒子の帯電量は当然その測定条件に依存するが、情報表示用パネルにおける表示媒体に用いる粒子の帯電量はほぼ、初期帯電量、隔壁との接触、基板との接触、経過時間に伴う電荷減衰に依存し、特に表示媒体に用いる粒子の帯電挙動の飽和値が支配因子となっていることが分かった。

【0044】

本発明者らは鋭意検討の結果、ブローオフ法において同一のキャリア粒子を用いて、表示媒体に用いる粒子の帯電量測定を行うことにより、表示媒体に用いる粒子の適正な帯電特性値の範囲を評価できることを見出した。

【0045】

更に、本発明において基板間の表示媒体を取り巻く空隙部分の気体の管理が重要であり、表示安定性向上に寄与する。具体的には、空隙部分の気体の湿度について、 $25^\circ\text{C}$ における相対湿度を60%RH以下、好ましくは50%RH以下、更に好ましくは35%RH以下と

することが重要である。

この空隙部分とは、図1(a)、(b)～図3(a)、(b)において、対向する基板1、基板2に挟まれる部分から、電極5、6、表示媒体(粒子群あるいは粉流体)3の占有部分、隔壁4の占有部分(隔壁を設けた場合)、情報表示用パネルのシール部分を除いた、いわゆる表示媒体が接する気体部分を指すものとする。

空隙部分の気体は、先に述べた湿度領域であれば、その種類は問わないが、乾燥空気、乾燥窒素、乾燥アルゴン、乾燥ヘリウム、乾燥二酸化炭素、乾燥メタンなどが好適である。この気体は、その湿度が保持されるように情報表示用パネルに封入することが必要であり、例えば、表示媒体の充填、情報表示用パネルの組み立てなどを所定湿度環境下にて行い、さらに、外からの湿度侵入を防ぐシール材、シール方法を施すことが肝要である。

【0046】

本発明の対象となる情報表示用パネルにおける基板と基板との間隔は、表示媒体が移動できて、コントラストを維持できればよいが、通常10～500 $\mu$ m、好ましくは10～200 $\mu$ mに調整される。

対向する基板間の空間における表示媒体の体積占有率は5～70%が好ましく、さらに好ましくは5～60%である。70%を超える場合には表示媒体の移動の支障をきたし、5%未満の場合にはコントラストが不明確となり易い。

【実施例】

【0047】

以下、実施例及び比較例を示して、本発明を更に具体的に説明する。但し本発明は以下の実施例により限定されるものではない。

【0048】

<実施例1>

シリカ被覆粒子を以下の方法により作製した。まず、平均粒子径9.1 $\mu$ mの白色ポリスチレン粒子1gをメタノール50mlに分散させる。次に、前記分散液にテトラエトキシシラン(TEOS)2.5ml、次いでアンモニア水(28%)10mlを添加して24時間攪拌する。最後に生成粒子を遠心沈降により回収し、乾燥する。これらの処理により得られた粒子に関して、被覆したシリカ微粒子の粒子径を表1に示す。粒子径の測定は、SEM画像の画像解析を行い、最大級のもの10個をサンプリングしてその平均値を粒子径とした。次に、流動性の評価として、開口径32 $\mu$ mの篩にて2分間震盪後の篩残分を計量した(測定装置：ホソカワミクロン(株)製パウダーテスター、試料：3g)。また、シリカ微粒子被覆粒子(表示媒体用粒子)の帯電量の測定も行った。帯電量測定は鉄製キャリア粒子(DFC-100Mn-Mg系リンクル、同和鉄粉工業(株)製)と10:1で混合し、15分間震盪後、ブローオフ法(ブローオフ粒子帯電量測定装置TB-203：京セラケミカル(株)製)により行った。シリカ微粒子被覆処理により、篩残分の減少が見られ、流動性の向上が確認できた。シリカ処理しないポリスチレン粒子が有する負の帯電性能は低下しているものの、流動性の良い粒子を作製することができた。結果を以下の表1に示す。

【0049】

次に、この白色の粒子群で構成した表示媒体と混練/粉碎法により作製した黒色アクリル粒子群(粒子径：9.2 $\mu$ m)で構成した表示媒体とを、ITO付ガラス基板とリブを形成したITO付ガラス基板間に各1層ずつ封入し、情報表示用パネルを作製した。このパネルを用いて表示媒体の反転移動を繰り返して行う表示耐久性の評価を行った。印加電圧には矩形波(200V、1Hz)を用いた。電圧印加して、まず300回表示反転をさせた後、+200V印加時と-200V印加時の表示ベタ画像反射濃度(白色濃度および黒色濃度)を反射画像濃度計(マクベス社製)にて測定し、その比(白色表示時反射濃度/黒色表示時反射濃度)をコントラスト値とし、このときのコントラスト値を初期のコントラスト値とした。次に、再度パネルに矩形波形の電圧印加を繰り返し、表示媒体の反転移動を行い、一定回数(1000回、1万回、100万回)ごとにコントラスト値を確認した。以上の手法により、表示媒体の反転移動を繰り返して行う表示耐久性の評価を行っ

た結果を以下の表2に示す。初期のコントラスト値は2.0と低いものの表示媒体の反転移動を100万回繰り返して行った後のコントラスト値にも変化が無く、表示耐久性の良い情報表示用パネルに用いる表示媒体用粒子を作製することができた。

【0050】

<実施例2>

まず、実施例1と同様の手順でシリカ微粒子被覆粒子を作製した。得られたシリカ微粒子被覆粒子に、帯電性の付与の狙いで、さらに以下のような処理を行った。メラミンプレポリマー0.4gを蒸留水10mlに溶解させた後、酢酸0.09g(100%)を加えて酸性(pH5~6)にし、これに前記シリカ微粒子被覆粒子を分散させた。これを60℃で1時間加熱攪拌してメラミンプレポリマーを縮合した。反応液を冷却後、粒子を水洗して、120℃で1時間加熱硬化させた。以上の処理により得られた粒子の凝集度および帯電量を以下の表1に示す。一連の処理により帯電性が正帯電に制御された粒子を得ることができた。

【0051】

さらに実施例1と同様に、この白色粒子群で構成した表示媒体と混練/粉碎法により作製した黒色アクリル粒子群で構成した表示媒体とで情報表示用パネルを作製し、初期のコントラスト及び一定回数表示媒体の反転移動後のコントラストの評価を行った(表2)。このとき、実施例1の場合と異なり、白色ポリスチレン粒子(表示媒体用粒子)は正帯電に制御されており、表示媒体の反転移動における極性は実施例1とは逆になっている。流動性はやや悪く、コントラスト値も2.0と低いものの表示媒体の反転移動を100万回繰り返して行った後のコントラスト値に変化が無く、表示耐久性の良い情報表示用パネルに用いる表示媒体用粒子を作製することができた。

【0052】

<実施例3>

まず、粒子径9.1μm白色ポリスチレン粒子1gをメタノールに分散させる。この時、メタノールの量は実施例1、実施例2のときより増量し、80ml用いた。次に、前記分散液にテトラエトキシシラン(TEOS)2.5ml、次いでアンモニア水(28%)10mlを添加して24時間攪拌する。最後に生成粒子を遠心沈降により回収し、乾燥する。得られた粒子表面を被覆したシリカ微粒子の粒子径を、SEM画像から前述と同様に求めてみた。粒子径はTEOS濃度の変化を受けて、実施例1、実施例2と比較して小さくなっていた。

【0053】

さらに、得られたシリカ微粒子被覆粒子に、帯電性の付与の狙いでさらに以下のような処理を行った。メラミンプレポリマー0.4gを蒸留水10mlに溶解させた後、酢酸0.09g(100%)を加えて酸性(pH5~6)にし、これに前記シリカ微粒子被覆粒子を分散させた。これを60℃で1時間加熱攪拌してメラミンプレポリマーを縮合した。反応液を冷却後、粒子を水洗して、120℃で1時間加熱硬化させた。以上の処理により得られた粒子の凝集度および帯電量を表1に示す。一連の処理により流動性が良く、かつ、実施例2よりも高い正帯電性能を持つ粒子を得ることができた。母粒子表面を覆うシリカ微粒子の粒子径が小さくなり、接触面積が減少したことにより流動性が向上し、また、シリカ微粒子の表面をメラミン樹脂で十分に被覆できるようになったことにより帯電量が向上したと思われる。

【0054】

さらに実施例1と同様に、この白色粒子群で構成した表示媒体と混練/粉碎法により作製した黒色のアクリル粒子群で構成した表示媒体とで情報表示用パネルを作製し、初期のコントラスト及び一定回数表示媒体の反転移動後のコントラストの評価を行った(表2)。このとき、実施例2の場合と同じく、白色ポリスチレン粒子(表示媒体用粒子)は正帯電に制御されており、表示媒体の反転移動における極性は実施例1とは逆になっている。流動性がよく、コントラスト値も4.2と高く、かつ、表示媒体の反転移動を100万回繰り返して行った後のコントラスト値も2.4と、表示耐久性の良い情報表示用パネル

に用いる表示媒体用粒子を作製することができた。

【0055】

<実施例4>

まず、粒子径9.1  $\mu\text{m}$ 白色ポリスチレン粒子1 gをメタノールに分散させる。この時、メタノールの量は実施例1、実施例2のときより減量し、45 ml用いた。次に、前記分散液にテトラエトキシシラン (TEOS) 2.5 ml、次いでアンモニア水 (28%) 10 mlを添加して24時間攪拌する。最後に生成粒子を遠心沈降により回収し、乾燥する。得られた粒子表面を被覆したシリカ微粒子の粒子径を、SEM画像から前述と同様にして求めた。粒子径はTEOS濃度の変化を受けて、実施例1、実施例2と比較して大きくなっていた。

【0056】

さらに、得られたシリカ微粒子被覆粒子に、帯電性の付与の狙いでさらに以下のような処理を行った。メラミンプレポリマー0.4 gを蒸留水10 mlに溶解させた後、酢酸0.09 g (100%)を加えて酸性 (pH5~6)にし、これに前記シリカ微粒子被覆粒子を分散させた。これを60℃で1時間加熱攪拌してメラミンプレポリマーを縮合した。反応液を冷却後、粒子を水洗して、120℃で1時間加熱硬化させた。以上の処理により得られた粒子の凝集度および帯電量を表1に示す。一連の処理により帯電性が正帯電に制御された粒子を得ることができた。

【0057】

さらに実施例1と同様に、この白色粒子群で構成した表示媒体と混練/粉碎法により作製した黒色のアクリル粒子群で構成した表示媒体とで情報表示用パネルを作製し、初期のコントラスト及び一定回数表示媒体の反転移動後のコントラストの評価を行った (表2)。このとき、実施例2の場合と同じく、白色ポリスチレン粒子 (表示媒体用粒子) は正帯電に制御されており、表示媒体の反転移動においての極性は実施例1とは逆になっている。流動性はやや悪く、コントラスト値も2.0と低いものの、表示媒体の反転移動を100万回繰り返して行った後のコントラスト値にも変化が無く、表示耐久性の良い情報表示用パネルに用いる表示媒体用粒子を作製することができた。

【0058】

<比較例1>

実施例1で使用した粒子径9.1  $\mu\text{m}$ の白色ポリスチレン粒子のうちシリカ微粒子被覆処理を行っていない状態のもので構成した表示媒体と混練/粉碎法により作製した黒色のアクリル粒子群で構成した表示媒体とで情報表示用パネルを作製し、初期のコントラスト及び一定回数表示媒体の反転移動後のコントラストの評価を行った。凝集度、帯電量の結果を表1に、表示媒体の反転移動を繰り返して行う表示耐久性の評価を行った結果を表2に示す。初期のコントラストは良好だが、表示媒体の反転移動を100万回繰り返して行った後のコントラスト値は大きく低下し、表示耐久性は悪いものであった。

【0059】

<比較例2>

まず、粒子径9.1  $\mu\text{m}$ 白色ポリスチレン粒子1 gをメタノールに分散させた。この時、メタノールの量は実施例4のときより減量し、40 ml用いた。次に、前記分散液にテトラエトキシシラン (TEOS) 2.5 ml、次いでアンモニア水 (28%) 10 mlを添加して24時間攪拌した。最後に生成粒子を遠心沈降により回収し、乾燥した。得られた粒子表面のシリカ微粒子の粒子径を、SEM画像から前述と同様にして求めた。粒子径はTEOS濃度の変化を受けて、実施例4と比較して大きくなっていた。さらに、得られたシリカ微粒子被覆粒子に、帯電性の付与の狙いでさらに以下のような処理を行った。メラミンプレポリマー0.4 gを蒸留水10 mlに溶解させた後、酢酸0.09 g (100%)を加えて酸性 (pH5~6)にし、これに前記シリカ微粒子被覆粒子を分散させた。これを60℃で1時間加熱攪拌してメラミンプレポリマーを縮合した。反応液を冷却後、粒子を水洗して、120℃で1時間加熱硬化させた。以上の処理により得られた粒子の凝集度および帯電量を表1に示す。被覆したシリカ微粒子の粒子径が大きくなったことによ

り、実施例4と比較して流動性と帯電量が低下していた。

【0060】

さらに実施例1と同様に、この白色粒子群で構成した表示媒体と混練／粉碎法により作製した黒色のアクリル粒子群で構成した表示媒体とで情報表示用パネルを作製し、初期のコントラスト及び一定回数表示媒体の反転移動後のコントラストの評価を行った（表2）。このとき、実施例2の場合と同じく、白色ポリスチレン粒子（表示媒体用粒子）は正帯電に制御されており、表示媒体の反転移動においての極性は実施例1と逆になっている。帯電量が十分にならないためコントラスト値が初期から低く、十分な視認性を確保することができなかった。

【0061】

【表1】

	シリカ被覆	TEOS 量 (ml)	MeOH 量 (ml)	表面処理	シリカ微粒子 の粒子径 (nm)	篩残 分 (%)	情報表示媒 体用粒子の 帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )
実施例1	あり	2.5	50	行わない	350	7	-3.0
実施例2	あり	2.5	50	メラミン 樹脂	350	53	2.0
実施例3	あり	2.5	80	メラミン 樹脂	200	25	9.0
実施例4	あり	2.5	45	メラミン 樹脂	450	63	1.4
比較例1	なし	—	—	行わない	—	48	-13.1
比較例2	あり	2.5	40	メラミン 樹脂	500	70	1.1

【0062】

【表2】

	帯電極性の関係		コントラスト 初期	コントラスト 100万回 反転後	判定
	白色粒子 ポリスチ レン	黒色粒子 アクリル			
実施例1	負帯電 (-)	正帯電 (+)	2.0	2.0	○
実施例2	正帯電 (+)	負帯電 (-)	2.2	2.0	○
実施例3	正帯電 (+)	負帯電 (-)	4.2	2.4	○
実施例4	正帯電 (+)	負帯電 (-)	2.0	2.0	○
比較例1	負帯電 (-)	正帯電 (+)	5.0	1.0	×
比較例2	正帯電 (+)	負帯電 (-)	1.2	1.1	×

○：表示反転100万回後のコントラスト値が2.0以上あり、良好な表示であった。

×：表示反転100万回後のコントラスト値が2.0未満であり、良好な表示でなかった。

## 【0063】

表1及び表2の結果により、SEM画像から最大級10個をサンプリングして画像解析した粒子径平均値が450nm以下のシリカ微粒子を被覆した実施例1～4の表示媒体用粒子を用いた情報表示用パネルは、シリカ微粒子の被覆を行わなかった比較例1及びSEM画像から最大級10個のサンプリングして画像解析した粒子径平均値が450nmを超えるシリカ微粒子を被覆した比較例2と比べて、表示媒体の反転移動を100万回繰り返して行った後のコントラスト値がいずれも良好で、表示耐久性能の向上が可能であることがわかる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0064】

本発明の対象となる情報表示用パネルは、ノートパソコン、PDA、携帯電話、ハンディターミナル等のモバイル機器の表示部、電子ブック、電子新聞等の電子ペーパー、看板、ポスター、黒板等の掲示板、電卓、家電製品、自動車用品等の表示部、ポイントカード、ICカード等のカード表示部、電子広告、電子POP、電子値札、電子棚札、電子楽譜、RF-ID機器の表示部などに好適に用いられる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0065】

【図1】(a)、(b)はそれぞれ本発明の対象となる情報表示用パネルの一例を示す図である。

【図2】(a)、(b)はそれぞれ本発明の対象となる情報表示用パネルの他の例を示す図である。

【図3】(a)、(b)はそれぞれ本発明の対象となる情報表示用パネルのさらに他の例を示す図である。

【図4】本発明の情報表示用パネルに用いる表示媒体用粒子の一例を説明するための図である。

【図5】本発明の情報表示用パネルに用いる表示媒体用粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)で撮像した一例を示す。

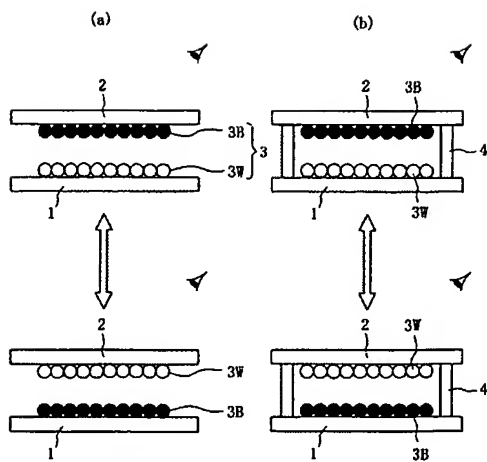
【図6】本発明の対象となる情報表示用パネルにおける隔壁の形状の一例を示す図である

## 【符号の説明】

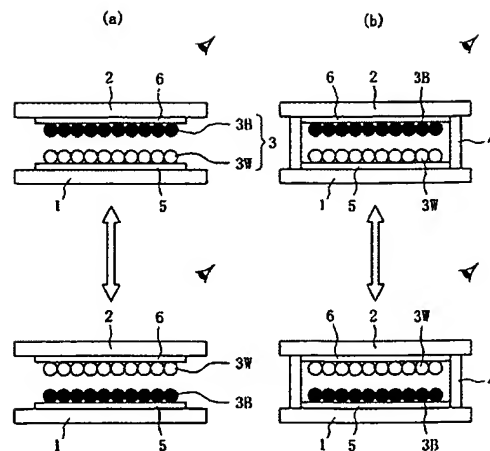
## 【0066】

- 1、2 基板
- 3 表示媒体（粒子群または粉流体）
- 3W 白色粒子群
- 3B 黒色粒子群
- 4 隔壁
- 5、6 電極
- 11 表示媒体用粒子
- 12 粒子
- 13 シリカ微粒子

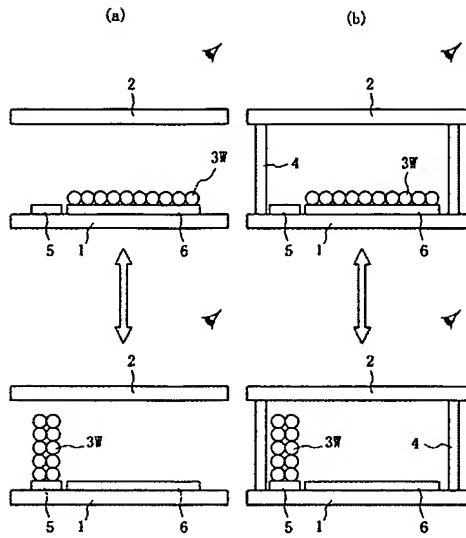
【図1】



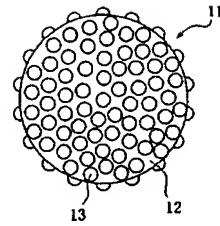
【図2】



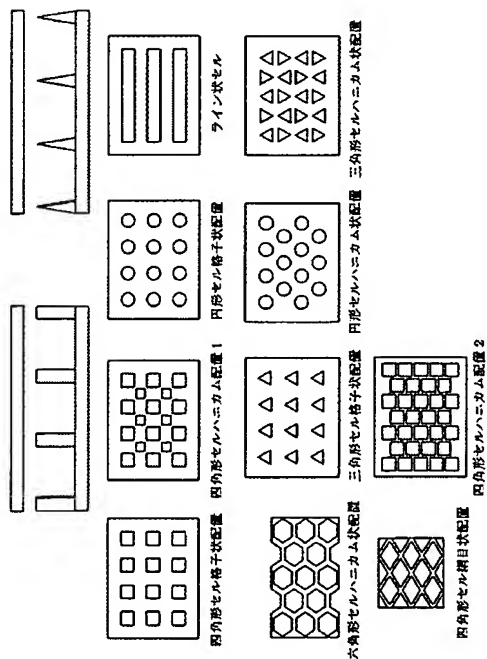
【図3】



【図4】

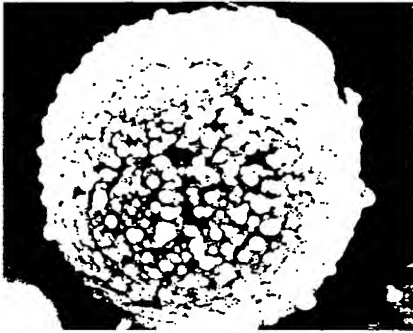


【図6】





【図5】



- (74)代理人 100119530  
弁理士 富田 和幸
- (72)発明者 田中 寛治  
東京都小平市小川東町3-5-5
- (72)発明者 薬師寺 学  
東京都東大和市桜が丘2-223-1